

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 7 - 2 4 3 0 8 0

(43) 公開日 平成 7 年 (1995) 9 月 19 日

(51) Int. Cl. °	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C25C 1/12		9269-4K		
C22B 11/00				
15/14				
C25C 1/20		9269-4K		

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平 6 - 3 8 1 5 0

(22) 出願日 平成 6 年 (1994) 3 月 9 日

(71) 出願人 0 0 0 1 8 3 3 0 3

住友金属鉱山株式会社

東京都港区新橋 5 丁目 1 1 番 3 号

(72) 発明者 川中 一哲

愛媛県新居浜市王子町 1 - 7

(72) 発明者 紀井 伸之

愛媛県新居浜市東田 1 丁目 8 5 5 - 2

(72) 発明者 森 芳秋

愛媛県新居浜市北新町 3 - 9 4 1

(72) 発明者 次田 泰裕

愛媛県新居浜市星越町 1 4 - 1 2

(54) 【発明の名称】 自動車廃触媒から白金族金属を吸収して回収された白金族金属含有銅の脱 Fe、脱 P 方法

(57) 【要約】

【目的】 自動車廃触媒から白金族金属を吸収して回収された白金族金属含有銅に含まれる Fe、P のために、この白金族金属含有銅を電解するとき、Rh の溶出が起る。これを防止するために、白金族金属のロスを最小に抑えて、脱 Fe、脱 P をすることを目的とする。

【構成】 白金族金属含有銅にフラックスとして CaO、SiO₂、Na₂CO₃ のいずれか一種を添加して加熱溶解するとともに、酸化銅あるいは空気、酸素富化空気、酸素のうち少くとも一種の酸化性ガスを供給する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アルミナあるいはコージエライトを基材とする自動車廃触媒を銅とともに溶融し、自動車廃触媒中の白金族金属を銅金属中に凝集、吸収させた後、その白金族金属含有銅を電解することにより、銅を電気銅とし、白金族金属を電解スライムとして濃縮分離回収する方法において、前記電解前に、白金族金属含有銅にフラックスとして CaO 、 SiO_2 、 Na_2CO_3 のいずれか一種を添加して加熱溶融するとともに、酸化銅あるいは空気、酸素富化空気、酸素のうち少くとも一種の酸化性ガスを供給して白金族金属含有銅中の Fe および P を除去することを特徴とする自動車廃触媒から白金族金属を吸収して回収された白金族金属含有銅の脱 Fe、脱 P 方法。

【発明の詳細な説明】

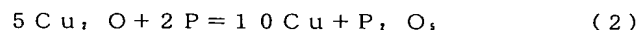
【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、自動車排ガス浄化用の白金族金属（以下、PGMと記す）を有するアルミナまたはコージエライト等のハニカム状、ビーズ状の基材からなる使用済み廃触媒（以下、ASCと記す）から PGM を回収する工程における、白金族金属含有銅の脱 Fe、脱 P 方法に関する。

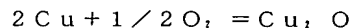
【0002】

【従来の技術】 ASC からの PGM の回収方法として、銅を PGM の吸収材として用い、電気炉等で ASC を還元溶解し、PGM を Cu 中に吸収させ、この Cu をアノードとして電解し、Cu は電気銅とするとともに、PGM を電解スライムとして回収する方法がある。

【0003】ところが、Cu アノード中に Fe 及び P が共存すると、電解中に Fe 及び P の溶出とともに、PGM のうち Rh の溶出が起るとい問題点が顕在化した。この溶出した Rh は電解スライムに入らないので、その回収には多くの工程と労力及び時間がかかり、コストアップにつながる。さらに Rh の回収において、電解液中に溶出した Fe 及び P は Rh とほぼ同じ挙動を示し、回



【0009】この Cu_2O の生成は次の式のように生成される。



【0011】脱 Fe、脱 P の基本は PGM 含有銅が Cu_2O で飽和している必要がある。そこで、まず、酸化剤として酸化銅を用い脱 Fe、脱 P に必要な酸素量を把握した。

【0012】そして生成スラグ系としては、コスト、取り扱い性も考慮して、脱 Fe され生成した酸化鉄を主成分とするスラグとして、① Fe-O 系、② Ca-Fe-O 系、③ Si-Fe-O 系、④ Na-Fe-O 系について検討した。PGM のロスをも最小にして脱 Fe、脱 P を行なうために最小限必要なことは、生成スラグとメタル

収 Rh 濃物中の品位を下げる。

【0004】以上のように ASC から Cu を吸収剤として PGM を回収する方法にあつては、還元溶解工程において ASC 中に共存する Fe 及び P が PGM と共に銅中に入ってくる。そしてこの銅中の Fe 及び P は電解前に除去するのが望ましい。この銅中の Fe の除去には通常の銅の脱 Fe 法が適用できるといえるが、PGM 含有量が高く、且つ P を含む銅からの脱 Fe には不明な点が多く、PGM のロスを最小にした脱 Fe、脱 P 方法が必要である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は上記したような PGM 含有銅の電解時の Rh の溶出を防止するために、フラックス及び酸化剤を適正に選択して、PGM 含有銅中の脱 Fe、脱 P を、PGM のロスを最小限に抑えて行うことを課題とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決するために本発明は、アルミナあるいはコージエライトを基材とする自動車廃触媒を銅とともに溶融し、自動車廃触媒中の白金族金属を銅金属中に凝集、吸収させた後、その白金族金属含有銅を電解することにより、銅を電気銅とし、白金族金属を電解スライムとして濃縮分離回収する方法において、前記電解前に、白金族金属含有銅にフラックスとして CaO 、 SiO_2 、 Na_2CO_3 のいずれか一種を添加して加熱溶融するとともに、酸化銅あるいは空気、酸素富化空気、酸素のうち少くとも一種の酸化性ガスを供給して白金族金属含有銅中の Fe および P を除去することを特徴とする自動車廃触媒から白金族金属を吸収して回収された白金族金属含有銅の脱 Fe、脱 P 方法にある。

【0007】白金族金属含有銅からの脱 Fe、脱 P の基本反応は以下のように考えられる。

【0008】

【0010】

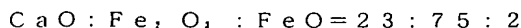
(3)

との分離が良いことであり、この分離性は融点、粘度、比重、表面張力などいくつかの物性が影響するが、まず状態図を参考に次のような組成について検討した。

【0013】① Fe-O 系 (Cu_2O の装入による鉄の酸化除去)

PGM 含有銅メタル中の鉄を全て FeO、まで酸化
② Ca-Fe-O 系 (Cu_2O 及び CaO の装入による鉄のスラグ化・除去)

目標スラグ組成 (モル%)



③ Si-Fe-O系 (Cu, O及びSiO₂の装入による鉄のスラグ化・除去)

目標スラグ組成 (モル%)

SiO₂ : Fe₂O₃ : FeO = 32 : 7 : 61

④ Na-Fe-O系 (Cu, O及びNa₂CO₃の装入による鉄のスラグ化・除去)

④-1 Na₂O・Fe₂O₃ (1) の生成除去

PGM含有銅メタル中の鉄を全てFe₂O₃まで酸化し、Fe₂O₃と当量のNa₂CO₃によりNa₂O・Fe₂O₃ (1) を生成させる。

反応式: Fe₂O₃ + Na₂CO₃ = Na₂O・Fe₂O₃ (1) + CO₂

④-2 3Na₂O・Fe₂O₃ (1) の生成除去

PGM含有銅メタル中の鉄を全てFe₂O₃まで酸化し、Fe₂O₃に対し3当量のNa₂CO₃により3Na₂O・Fe₂O₃ (1) を生成させる。

反応式: Fe₂O₃ + 3Na₂CO₃ = 3Na₂O・Fe₂O₃ (1) + 3CO₂

【0014】上記した各系について表1に示す物量割合でアルミナ製タンマン管 (T-5) に装入した後、試験用小型電気炉にて、1250℃、および1300℃に昇温し、4hr保持した後、直ちに炉内から取り出し大気冷却を行なった。

【0015】

【表1】

スラグ系	Fe-O系	Ca-Fe-O系	Si-Fe-O系	Na-Fe-O系	
重量(g) \ No	①	②	③	④-1	④-2
PGM含有銅	100	100	100	100	100
Cu ₂ O	14.22	14.16	10.36	14.22	14.22
CaO	—	0.56	—	—	—
SiO ₂	—	—	1.70	—	—
Na ₂ CO ₃	—	—	—	3.51	10.50

【0016】以下に実験結果について説明する。PGMのスラグロス、スラグ中に懸垂した銅メタルに起因することが判ったので、まず、懸垂ロスの状況把握のため、定性的ではあるが冷却後のサンプルのスラグ/メタルの分離性を4段階で評価した。さらにメタル中のFe

1250℃-4hr

の分析を行なった。その結果を表2、表3に示す。なお、表中のFe%は重量%である。

【0017】

【表2】

スラグ系	実験No	分離性	%Fe in metal	備考 (スラグについて)
Fe-O系	①	△	<0.002	少しCuが混じっている
Ca-Fe-O	②	△	0.003	少しCuが混じっている
Si-Fe-O	③	◎	0.018	きれいなガラス状
Na-Fe-O	④-1	×	0.011	溶けていない
	④-2	○	0.018	溶解不充分

【0018】

【表3】

1300℃-4hr

スラグ系	実験No	分離性	%Fe in metal	備考 (スラグについて)
Fe-O系	①	○	0.002	
Ca-Fe-O	②	○	<0.002	
Si-Fe-O	③	◎	0.002	きれいなガラス状
Na-Fe-O	④-1	×	<0.002	溶けていない
	④-2	◎	<0.002	きれいだが◎ほどではない

【0019】表2、表3から明らかなように、Si-Fe-O系スラグは1250℃、1300℃いずれも非常に分離性がよく、脱Feも進んでいる。Na-Fe-O

系スラグについては、装入するNa₂CO₃の多いものが良好な分離性を示した。Ca-Fe-O系については、温度が1300℃と高いものが一応良好と言える結

果を示した。

【0020】上記の如く、実験番号④-2のスラグは1300℃の実験において良好な分離性を示したが、実験番号③のスラグの分離性に及ばなかった。そこでさらに装入するNa₂CO₃量が増えた場合、分離性が向上するかどうか実験を行なった。

【0021】④-3 PGM含有銅中の鉄を全てFe₂O₃まで酸化し、Fe₂O₃に対し5当量のNa₂CO₃により、このFe₂O₃を溶解する。

④-4 PGM含有銅中の鉄を全てFe₂O₃まで酸化し、Fe₂O₃に対して7当量のNa₂CO₃により、このFe₂O₃を溶解する。

④-5 PGM含有銅中の鉄を全てFe₂O₃まで酸化し、Fe₂O₃に対し10当量のNa₂CO₃により、このFe₂O₃を溶解する。

【0022】上記各スラグ系について、実験条件と方法は温度を1300℃とした以外は前記の実験と同じにして、実験を行なった。各々の装入物量を表4に示す。

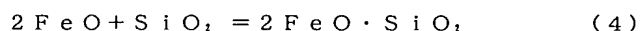
1300℃-4hr

スラグ系	実験No	分離性	%Fe in metal	備考 (スラグについて)
Na-Fe-O 系	④-3	◎	0.002	2層分離 上層：緑色-Na主体 下層：黒色-Fe主体 と予想される
	④-4	◎	0.002	
	④-5	◎	<0.002	

【0026】すなわち、いずれの場合も、スラグは2層に分離したが、メタルとの分離性は良好であり、Feも良好に除去されている。

【0027】

【作用】以上の実験から明らかなように、フラックスとしてはSiO₂、Na₂CO₃、CaOが使用できる。このうち、より好ましいのは、SiO₂、Na₂CO₃である。



【0030】次に、Na₂CO₃をフラックスとして添加する場合のNa₂CO₃の添加量については、PGM含有銅中のFeをFe₂O₃まで酸化して3Na₂O・Fe₂O₃が生成するように、添加量を選ぶのが好ましい。また、これ以上Na₂CO₃の添加量が多くてもさしつかえないが、Na₂CO₃は比較的高価なので、上記の添加量が最も好ましい。

【0031】CaOをフラックスとして添加する場合は、3CaO・P₂O₅の形態での脱Pが脱Feとともに期待されるので、PGM含有銅中のFeを酸化して、CaO:Fe₂O₃:FeO=23:75:2(モル比)の量の他に、CaO:P₂O₅=3:1(モル比)となる量を加えたCaO添加量が好ましい。なお、CaO:Fe₂O₃:FeO=23:7.5:2としたのは、スラグをできるだけ低い温度での熔融域とするためである。

【0032】酸化剤としては、前記の実験に示したよう

【0023】

【表4】

スラグ系	Na-Fe-O 系		
重量(g) \ No	④-3	④-4	④-5
PGM含有銅	100	100	100
Cu ₂ O	14.22	14.22	14.22
CaO	—	—	—
SiO ₂	—	—	—
Na ₂ CO ₃	17.55	24.57	35.10

【0024】実験の結果は、前記の実験と同様に、冷却後のサンプルのスラグ/メタルの分離性を4段階で評価し、メタル中のFeの分析を行なった。これを表5に示す。

【0025】

【表5】

【0028】SiO₂をフラックスとして使用する場合は、PGM含有銅中のFeを酸化して、SiO₂:Fe₂O₃:FeO=32:7:61(モル比)となる条件を予備実験では選択したが、実際には、Fe₂O₃とFeOの割合を同定することは難しいので、以下に示すフアイヤライトスラグを生成させるよう、PGM含有銅のFe量に対して、SiO₂の添加量を決定すればよい。

【0029】

に酸化銅(Cu₂O)が用い得るが、より実用的には酸素、酸素富化空気、空気のような酸化性ガスが用い得る。なお、酸化性ガスを用いる場合、O₂含有率はほとんど反応に影響ないが、N₂の持去熱により融体が冷却されることが問題となる場合があるので、O₂含有率は高い方がよい。

40 【0033】

【実施例】

実施例1

Fe 3.7重量%、P 0.8重量%を含むPGM含有銅2000.33gをアルミナ製のルツボに装入し、1300℃にて30分間保持し、溶体を均一にした後、Feが酸化されてFeOとなり、シリカと反応しフアイヤライトスラグ2FeO・SiO₂を生成するように、シリカを39.2g添加し、純酸素を約500cc/minで吹き込みながら脱Fe、脱Pを行ない、吹き込み量が脱Feに必要な量に達した後、5~10分間セトリング

し生成スラグとメタルを充分に相分離した後、炉内から取り出し、大気冷却後、スラグとメタルを分離した。スラグとメタルを秤量したところ、184.38gと18

15.26gであった。表6に物量及び品位を示す。

【0034】

【表6】

Si-Fe-O系スラグの場合

	重量 (g)	重量 %						
		Fe	Cu	Pt	Pd	Rh	計	P
PGM含有銅	2000.33	3.7	88.0	0.81	0.30	0.09	92.9	0.8
スラグ	184.38	39.65	7.23	0.0015	0.0016	0.0003	46.8834	3.76
脱Feメタル	1815.26	0.05	96.24	0.8924	0.3304	0.0991	97.6119	0.5

【0035】スラグ中のCu含有量は7.23重量%であり、これはCu、Oとしての化学的溶解銅が大部分であった。スラグ中のPGM品位はそれぞれ、Pt=0.

0.0003重量%であった。表6に基づき各元素の分配率を求めたものを表7に示す。

【0036】

0.015重量%、Pd=0.0016重量%、Rh=

【表7】

Si-Fe-O系スラグの場合

	分配率 (%)					
	Fe	Cu	Pt	Pd	Rh	P
PGM含有銅	100	100	100	100	100	100
スラグ	98.78	0.76	0.017	0.049	0.031	43.3
脱Feメタル	1.22	99.24	99.983	99.951	99.969	56.7

【0037】スラグへの銅損失は0.76%であり、PGMのスラグロス Pt=0.017%、Pd=0.049%、Rh=0.031%であった。この脱Fe、脱Pを行った銅メタルをアノードとして電解を行なったところ、Rhの電解液中への溶出率は1%以下であった。なお、表8に処理途中の脱Fe、脱P挙動を示す。サンプリングはシリンジにより行ない、水中に急冷した。

【0038】

【表8】

Si-Fe-O系スラグの場合

経過時間 min	吹込量 ℓ	金属中 Fe%	金属中 P%
0	0.0	3.7	0.8
9	4.0	2.0	0.7
17	7.6	1.5	0.7
23	10.3	1.1	0.6
28	12.5	0.52	0.6
35	15.7	0.05	0.5
43	17.0	<0.05	0.5

【0039】実施例2

Fe 3.7重量%、P 0.8重量%を含むPGM含有銅2000.33gをアルミナ製のルツボに装入し、1300℃にて30分間保持し、溶体を均一にした後、ソーダスラグ3Na、O・Fe、O、を生成するようにNa、CO、を207.8g添加し、純酸素を約500cc/minで吹き込みながら脱Fe、脱Pを行ない、吹き込み量が脱Feに必要な量に達した後、5～10分間セトリングし、生成スラグとメタルを充分に相分離した後、炉内から取り出し、大気冷却後、スラグとメタルを分離した。スラグは2層に分離しており、Fe系スラグの上にNa系スラグが生成していた。産出量としては、Fe系スラグが80.31g、Na系スラグが183.0gであり、脱Feメタルは1862.59gであった。物量と品位を表9に示す。

【0040】

40 【表9】

Na-Fe-O系スラグの場合

	重 量 (g)	重 量 %						
		Fe	Cu	Pt	Pd	Rh	計	P
PGM含有銅	2000.33	3.7	88.0	0.81	0.30	0.09	92.9	0.8
Fe系スラグ	80.31	35.0	1.51	0.0052	0.0020	0.0009	36.5181	5.0
Na系スラグ	183.00	24.6	0.20	0.0008	0.0003	0.0001	24.8012	6.1
脱Feメタル	1862.59	0.05	94.51	0.8699	0.3222	0.0967	95.8488	0.05

【0041】また、この場合の元素の分配率を表10に 10 【0042】
示す。 【表10】

Na-Fe-O系スラグの場合

	分配率 (%)					
	Fe	Cu	Pt	Pd	Rh	P
PGM含有銅	100	100	100	100	100	100
Fe系スラグ	37.97	0.07	0.026	0.027	0.040	25.0
Na系スラグ	60.77	0.02	0.009	0.009	0.010	69.2
脱Feメタル	1.26	99.91	99.965	99.964	99.950	5.8

【0043】スラグのCu品位は、Fe系スラグでは1.51重量%であり、Na系スラグでは0.20重量%であった。スラグ中のPGM品位はFe系スラグでは、Pt0.0052重量%、Pd0.0020重量%、Rh0.0009重量%であり、Na系スラグではPt0.0008重量%、Pd0.0003重量%、Rh0.0001重量%であった。

【0044】また分配率としては、スラグへの銅損失は、Fe系スラグに0.07%、Na系スラグに0.02%であり、このときのPGMのスラグロス、Fe系 30
スラグにはPt0.026%、Pd0.027%、Rh0.040%となり、Na系スラグにはPt0.009%、Pd0.009%、Rh0.010%となった。

【0045】この脱Fe、脱Pされた銅アノードを用いて電解を行なったところ、Rhの電解液中への溶出率は1%以下であった。

【0046】なお、Na-Fe-O系スラグを用いた場合の脱Fe、脱P挙動を表11に示す。サンプリングはシリンジにより行い、水中に急冷した。

【0047】

【表11】

Na-Fe-O系スラグの場合

経過時間 min	吹入量 ℓ	金属中 Fe%	金属中 P%
0	0.0	3.7	0.8
6	2.5	2.8	0.5
15	6.2	2.0	0.3
26	10.7	1.7	0.1
36	14.9	0.07	0.05
46	19.0	0.05	<0.05
69	31.0	<0.05	<0.05

【0048】実施例3

CaOをフラックスとして用いたこと、および酸素吹き込み速度を1000cc/minとした以外は、実施例2と同様な条件と方法で行なった。CaOの添加量は脱Fe、脱Pに必要な量として、PGM含有銅中のFeを酸化して、CaO:Fe, O₂:FeO=23:75:2(モル比)、およびPを酸化してCaO:P, O₂=3:1(モル比)となるCaO量を加算した26.8gを添加した。

【0049】脱Fe、脱P挙動を表12に示す。

【0050】

【表12】

11
Ca-Fe-O系スラグの場合

経過時間 min	吹入量 ℓ	金属中 Fe%	金属中 P%
0	0.0	3.7	0.8
5	5.0	3.3	0.8
10	10.0	2.9	0.8
15	15.0	2.5	0.7
20	20.0	2.1	0.7
25	25.0	1.8	0.7
30	30.0	1.6	0.6
35	35.0	1.0	0.3
40	40.0	0.5	0.1
45	45.0	0.25	0.05
50	50.0	0.10	<0.05
55	55.0	0.05	<0.05

【0051】フラックスとしてCaOを用いた場合、スラグ化がSiO₂やNa₂CO₃に比べて悪いようなので、脱P速度も反応の前半では遅い傾向があるが、CaOがスラグ化されると、CaOとP₂O₅が反応し脱Pも充分に進み最終的に0.05重量%以下となった。脱Feについては、ほぼ、吹き込み酸素量に比例して進行した。

【0052】スラグ中のCu含有量は3.5重量%と高目であったが、スラグを観察してみると、メタリック状のCuが大部分であった。このためスラグ中のPGM品位もPGMトータルで0.040重量%と高くなった。

しかし、この脱Fe、脱Pした銅をアノードとして電解を行なったところ、Rhの電解液中への溶出率は1%以下であった。

【0053】実施例4

酸化ガスとして通常の空気を使用した以外は、実施例2と同様な条件でPGM含有銅の処理を行なったが、酸素を使用した場合と同様に脱Fe、脱Pされた。即ち、3.7重量%Fe及び0.8重量%Pを含むPGM含有銅を脱Fe、脱Pした結果、メタル中のFe品位及びP品位はそれぞれ0.05重量%以下となった。

【0054】ただし、融体の温度は低下気味で、時々吹き込みを中断して、浴温の上昇を待って、空気の吹き込みをする必要があった。しかし、酸素効率は酸素を用いた場合と差異はなかった。

【0055】実施例5

実施例2と同様な条件下で、実施例4の現象を参考にO₂=50%の酸素富化空気を用いたところ、融体の温度の低下もほとんどなく、実施例2と同様な状態で脱Fe、脱Pが実施できた。すなわち、3.7重量%Fe及び0.8重量%Pを含むPGM含有銅を脱Fe、脱Pした結果、メタル中のFe品位、P品位はそれぞれ0.05重量%以下となった。

【0056】

【発明の効果】本発明により、PGM含有銅からPGMのロスをもっと抑制しながらPGM含有銅中に含まれるFeおよびPを効率よく除去できる。これにより、銅に吸収されたPGMは、Rhの溶出を抑制しながら、既存の銅電解により効率よく回収できる。